

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017832

International filing date: 01 December 2004 (01.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-088894
Filing date: 25 March 2004 (25.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP 2004/017832

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 8 8 8 9 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 8 8 8 9 4]

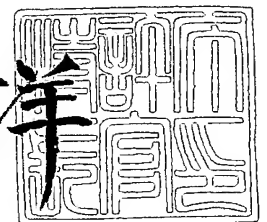
出 願 人 東 洋 紡 績 株 式 会 社
Applicant(s):



特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2 0 0 5 年 1 月 2 1 日

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 2 3 2 8 4

【書類名】 特許願
【整理番号】 CN04-0239
【提出日】 平成16年 3月25日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 67/02
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究
 所内
 【氏名】 志賀 健治
【特許出願人】
 【識別番号】 000003160
 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社
 【代表者】 津村 準二
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 000619
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

非晶性ポリエステル樹脂 (I) と、グリシジル基および／またはイソシアネート基を 1 分子あたり 2 個以上含有し重量平均分子量 2 0 0 以上 5 0 万以下である反応性化合物 (II) を含むことを特徴とする非晶性ポリエステル樹脂用改質剤。

【請求項 2】

非晶性ポリエステル樹脂 (I) が、炭素数 8 ～ 1 4 の芳香族ジカルボン酸と炭素数 2 ～ 1 0 の脂肪族または脂環族グリコールを酸成分とグリコール成分それぞれの 5 0 モル % 以上含むことを特徴とする請求項 1 に記載の非晶性ポリエステル樹脂用改質剤。

【請求項 3】

炭素数 8 ～ 1 4 の芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸および／またはイソフタル酸であることを特徴とする請求項 2 に記載の非晶性ポリエステル樹脂用改質剤。

【請求項 4】

炭素数 2 ～ 1 0 の脂肪族または脂環族グリコールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオールおよび 2-メチル-1, 3-プロパンジオールからなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上であることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の非晶性ポリエステル樹脂用改質剤。

【請求項 5】

反応性化合物 (II) が、(X) 2 0 ～ 9 9 重量 % のビニル芳香族モノマー、(Y) 1 ～ 8 0 重量 % のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートまたは、グリシジルアルキル (メタ) アクリレート、および (Z) 0 ～ 7 9 重量 % のアルキル (メタ) アクリレートからなる共重合体であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の非晶性ポリエステル樹脂用改質剤。

【請求項 6】

非晶性ポリエステル樹脂 (I) が、カルボキシル基、ヒドロキシル基またはそれらのエステル形成性基を 3 個以上有する多官能化合物単位をポリエステルの酸成分、グリコール成分それぞれの 0. 0 0 1 ～ 5 モル % 含有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の非晶性ポリエステル樹脂用改質剤。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の改質剤と非晶性ポリエステル樹脂 (III) が含まれる樹脂組成物。

【請求項 8】

非晶性ポリエステル樹脂 (III) が、炭素数 8 ～ 1 4 の芳香族ジカルボン酸と炭素数 2 ～ 1 0 の脂肪族または脂環族グリコールを酸成分とグリコール成分それぞれの 5 0 モル % 以上含むことを特徴とする請求項 7 に記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

炭素数 8 ～ 1 4 の芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸および／またはイソフタル酸であることを特徴とする請求項 8 に記載の樹脂組成物。

【請求項 1 0】

炭素数 2 ～ 1 0 の脂肪族または脂環族グリコールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオールおよび 2-メチル-1, 3-プロパンジオールからなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の樹脂組成物。

【請求項 1 1】

非晶性ポリエステル樹脂 (III) が、カルボキシル基、ヒドロキシル基またはそれらのエステル形成性基を 3 個以上有する多官能化合物単位をポリエステルの酸成分、グリコール成分それぞれの 0. 0 0 1 ～ 5 モル % 含有することを特徴とする請求項 7 ～ 1 0 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 1 2】

請求項 7 ～ 1 1 のいずれかに記載の樹脂組成物からなる成形品。

【請求項 1 3】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の改質剤を非晶性ポリエステル（III）に混合して熔融成型する成型品の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】非晶性ポリエステル樹脂用改質剤、およびこれを用いた成形品

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、非晶性ポリエステル樹脂を改質するのに特に適した改質剤に関する。詳しくは、非晶性ポリエステル樹脂を用いた射出成型、押出し成形、異形押出し成形、ダイレクトブロー成型、カレンダー加工成型における成形性の改良、および透明性を維持した機械的物性の改良を実現する改質剤、これを用いた非晶性ポリエステル成形品に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、例えば環境影響の問題より塩化ビニル系樹脂を他の素材に置き換えようとする動きがある。数ある代替素材の内、ポリエステル樹脂はその物理的性状、環境適性、接着特性、価格等の面より有力な素材である。

【0 0 0 3】

ポリエステル樹脂のうち、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等の結晶性ポリエステル樹脂は、射出成型による耐熱部品、押出し成形によるフィルム、シート、ブロー成型による飲料用ボトル、溶融紡糸による繊維等、様々な溶融成形製品を製造することができる。

【0 0 0 4】

しかし、これら結晶性ポリエステル樹脂を用いた製品の透明性や柔軟性を向上させる為には、加工時の冷却条件の制御や延伸加工処理等様々な技術が必要となる。

【0 0 0 5】

一方、非晶性ポリエステル樹脂は、PETに代表される結晶性ポリエステルに比べて、高透明性、優れた光沢、耐衝撃性、ストレス白化抑制、更には、易成形加工性の観点から、押出し成形による単層、多層シート、ラミネーションフィルム、シュリンクフィルム、射出成型による雑貨、文房具、化粧品容器、異形押出し成形によるプライスレール、ICチューブが市場に展開されている。

【0 0 0 6】

また、シクロヘキサンジメタノール（CHDM）等を共重合し、分子量を調整した非晶性ポリエステルの場合、PET樹脂で不可能であったパリソン保持を可能とし、ダイレクトブロー成型が可能となり、特に透明性を重要視する容器の分野で多く使用されることとなっている。この成型方法は、PET樹脂のブロー成型と比べ、簡素化されるため、小ロット、多品種の製造に対応できる。高透明性、高光沢性を持ち、様々なデザインのボトルを生産できる為、食品や化粧品ボトルでの需要が見込まれている。同様の理由から、カレンダー成形シートも検討されており、ポリエステル樹脂のうち、非晶性ポリエステルの特性を利用した製品の開発が急がれている。

【0 0 0 7】

しかし、PETに比べ低温下で成型できるシクロヘキサンジメタノール（CHDM）等を共重合した非晶性ポリエステルを使用した場合においても、熱溶融成型時には、熱分解や加水分解により分子量低下する。特に非晶性ポリエステル樹脂が十分に乾燥できていない場合、この分子量低下は著しく、製品の機械的物性が大幅に低下するという問題が存在する。

【0 0 0 8】

さらに、この分子量低下によって、ダイレクトブロー成型の場合は、ドローダウン現象が顕著となり、肉厚のムラやバリが大きくなる為、良品率が低下する。同時に、パリソン形成状態が安定しないことから、連続生産安定性も低下する。製品物性としては、耐衝撃性等の機械的物性が低下するために、ボトル容器内に内容物を充填した時のボトル強度不足が発生し、落下時に破裂して内容物が突出してしまう。

【0 0 0 9】

また、同様に、PETに比べ低温下で成型できるシクロヘキサジメタノール（CHDM）等を共重合した非晶性ポリエステルのカレンダー加工シートの場合は、成形加工温度とカレンダーロール温度の調整によって、熔融張力を制御し、シート化することが検討されている。しかし、ドロダウン防止、およびカレンダーロールへの付着防止を重視し、低温下で成形した場合、製品寸法、光沢等の要求特性を満足するカレンダー加工ができない。また、適切な成形加工温度を設定した場合、樹脂の熔融張力が低下して、ロールに付着し易くなり、ロール離れが悪い為に、引き取りのテンションにより樹脂が伸びきってしまうという問題が生じる。

この現象の改良方法として、非晶性ポリエステル樹脂自体のカレンダーロールへ付着防止を目的とした滑剤、添加剤の検討が多くなされている（特許文献1）。しかし、樹脂自体の熔融特性が微小な温度幅で著しく変化する為、現在検討されている滑剤、添加剤処方技術では、連続安定生産が不可能であり、製品化が困難となっている。

【0010】

これまでの検討として、耐衝撃性のある製品を得る手法として、ポリエステルに有効な耐衝撃性改良剤を配合して熔融成形する方法が行われている。ポリエステルに有効な耐衝撃性改良剤は、特許文献2で示されている。ポリエステルと化学反応を伴うような化合物をグラフト、あるいは共重合したゴム状ポリマーが用いられている。特に効果あるものとしては、オレフィン系、並びにスチレン系ブロックポリマーをベースとした重合体である。

【0011】

また、特許文献3では、ポリエステル樹脂に対して、ポリテトラフルオロエチレンと有機重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン勧誘混合粉体を配合することにより成形時のドロダウンを改良することが示されている。特許文献4では、ゴム系成分からなる多層構造体粒子を配合することにより再生PETフレックのようなポリエステル樹脂耐衝撃性を向上させることが示されている。特許文献5では、ポリプロピレンと不飽和カルボン酸変性のエチレン系、またはスチレン系重合体をブレンドすることにより耐衝撃性を改良することが示されている。特許文献6および特許文献7では、増粘剤としてゴム系樹脂と高分子化剤としてエチレン系または、スチレン系エラストマーを配合することにより耐衝撃性を改良していることが示されている。

【0012】

上述のような耐衝撃性改良剤とポリエステルとの混練では、再押出しによる分子量低下が起こり、少量の耐衝撃改良剤の添加では耐衝撃性が十分ではない。また、異種ポリマーの添加のため屈折率の違いから非晶性ポリエステル樹脂が本来持っている透明性を阻害し、耐衝撃性を向上させるために透明性を犠牲にせざるを得ないのが現状である。

【0013】

特許文献8では、熱可塑性樹脂、特にポリエステル樹脂に対してビニル重合体から構成されるポリマーを配合することにより、透明性を保持して、流動性を向上させることが示されている。しかし、この技術の場合、特に非晶性ポリエステル樹脂に対して適用しても、透明性は維持できるが、分子量低下を抑えることが難しく、耐衝撃性を向上させることができないという問題が残る。

【0014】

ブロー押出用途ではあるが、反応性の熔融強度向上剤として、重量平均分子量が100万～400万の反応性を持つ熔融強度増強剤が提案されている（特許文献9参照）。本内容では確かに添加剤による熔融強度増強効果が例示されている。しかし、この種の熔融強度増強剤は、極めて分子量の高いビニル系芳香族改質剤をポリエステル樹脂系中に分散させなければならないため、その配合量と加工条件を徹底的に調整することが必要である。例えば、目的とする熔融強度を達成させるために必要とされる熔融強度増強剤を混合した場合の加工条件に関しても、ある狭い範囲の特定の加工条件に制限され、この条件から逸脱した場合、容易に熔融強度が変化して熔融強度の不足、あるいは熔融強度過剰減少を引き起こしてしまう。また、熔融強度向上剤と非晶性ポリエステル間の相溶性が悪いためか

、この成型物を施工する等取り付け時に、少しの折り曲げでも、ボイドが発生し、この部分が白化する場合があった。つまり、熔融強度向上剤の分子量が大きすぎると、非晶性ポリエステル間における界面の長さが長いためにボイドの大きさが可視領域以上になる可能性が大きいため折り曲げ白化には不利である。このように、この発明における熔融強度増強剤を用いた場合、加工条件の制御が困難であることとポリエステル樹脂と相溶性が悪いことから、特に異形押出し成形品の寸法形状安定性、および表面外観、折り曲げ等の機械的物性を全て満足させることが非常に難しかった。

【0015】

以上のように、非晶性ポリエステル樹脂に対して、分子量低下による物性低下を抑え、特に耐衝撃性を向上させながら、同時に透明性を維持できる改質剤が求められてきたが、まだ提案されていない。

【0016】

- 【特許文献1】特開平11-343353号(第1~2頁)
- 【特許文献2】特公昭59-28223号公報(第2~4頁)
- 【特許文献3】特開平11-269360号公報(第1~2頁)
- 【特許文献4】特開2001-2903号公報(第2~7頁)
- 【特許文献5】特開2001-114995号公報(第2~3頁)
- 【特許文献6】特開2002-146167号公報(第2~3頁)
- 【特許文献7】特開2002-249649号公報(第2~4頁)
- 【特許文献8】特開2000-355657号公報(第2~5頁)
- 【特許文献9】特許第3237913号公報(第3~5頁)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明の目的は、非晶性ポリエステル樹脂を用いた熔融成形、特に射出成型、押出し成形、異形押出し成形、ダイレクトブロー成形、カレンダー加工成形における成形性の改良、および透明性を維持した機械的物性の改良を実現する改質剤、これを用いた非晶性ポリエステル成形品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明者らは上記問題を達成すべく鋭意研究した結果、非晶性ポリエステル(I)とグリシジル基および／またはイソシアネート基を1分子あたり2個以上含有し、重量平均分子量200以上50万以下である反応性化合物(II)を含む改質剤を予め混練、一部反応させ、次に非晶性ポリエステル樹脂(III)に配合して成型することにより上記課題を全て解決できることを見出し、本発明を完成させた。すなわち本発明は、以下の非晶性ポリエステル樹脂用改質剤、およびこれを用いた成形品である。

【0019】

(1) 非晶性ポリエステル樹脂(I)と、グリシジル基および／またはイソシアネート基を1分子あたり2個以上含有し重量平均分子量200以上50万以下である反応性化合物(II)を含むことを特徴とする非晶性ポリエステル樹脂用改質剤。

【0020】

(2) 非晶性ポリエステル樹脂(I)が、炭素数8~14の芳香族ジカルボン酸と炭素数2~10の脂肪族または脂環族グリコールを酸成分とグリコール成分それぞれの50モル%以上含むことを特徴とする(1)に記載の非晶性ポリエステル樹脂用改質剤。

【0021】

(3) 炭素数8~14の芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸および／またはイソフタル酸であることを特徴とする(2)に記載の非晶性ポリエステル樹脂用改質剤。

【0022】

(4) 炭素数2~10の脂肪族または脂環族グリコールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサングリコール、1,2-プロパ

ンジオール、1, 3-プロパンジオールおよび2-メチル-1, 3-プロパンジオールからなる群より選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする(2)または(3)に記載の非晶性ポリエステル樹脂用改質剤。

【0023】

(5) 反応性化合物(II)が、(X) 20~99重量%のビニル芳香族モノマー、(Y) 1~80重量%のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートまたは、グリシジルアルキル(メタ)アクリレート、および(Z) 0~79重量%のアルキル(メタ)アクリレートからなる共重合体であることを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載の非晶性ポリエステル樹脂用改質剤。

【0024】

(6) 非晶性ポリエステル樹脂(I)が、カルボキシル基、ヒドロキシル基またはそれらのエステル形成性基を3個以上有する多官能化合物単位をポリエステルの酸成分、グリコール成分それぞれの0.001~5モル%含有することを特徴とする(1)~(5)のいずれかに記載の非晶性ポリエステル樹脂用改質剤。

【0025】

(7) (1)~(6)のいずれかに記載の改質剤と非晶性ポリエステル樹脂(III)が含まれる樹脂組成物。

【0026】

(8) 非晶性ポリエステル樹脂(III)が、炭素数8~14の芳香族ジカルボン酸と炭素数2~10の脂肪族または脂環族グリコールを酸成分とグリコール成分それぞれの50モル%以上含むことを特徴とする(7)に記載の樹脂組成物。

【0027】

(9) 炭素数8~14の芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸および/またはイソフタル酸であることを特徴とする(8)に記載の樹脂組成物。

【0028】

(10) 炭素数2~10の脂肪族または脂環族グリコールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオールおよび2-メチル-1, 3-プロパンジオールからなる群より選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする(8)または(9)に記載の樹脂組成物。

【0029】

(11) 非晶性ポリエステル樹脂(III)が、カルボキシル基、ヒドロキシル基またはそれらのエステル形成性基を3個以上有する多官能化合物単位をポリエステルの酸成分、グリコール成分それぞれの0.001~5モル%含有することを特徴とする(7)~(10)のいずれかに記載の樹脂組成物。

【0030】

(12) (7)~(11)のいずれかに記載の樹脂組成物からなる成形品。

【0031】

(13) (1)~(6)のいずれかに記載の改質剤を非晶性ポリエステル(III)に混合して熔融成型する成型品の製造方法。

【発明の効果】

【0032】

本発明の改質剤を非晶性ポリエステル樹脂に配合させることにより熔融成形、特に射出成型、押出し成型、異形押出し成型、ダイレクトブロー成型、カレンダー加工成型における成形性の改良、および透明性を維持し優れた機械的物性を発現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

本発明の非晶性ポリエステル樹脂用改質剤は、非晶性ポリエステル(I)とグリシジル基および/またはイソシアネート基を1分子あたり2個以上含有し、重量平均分子量200以上50万以下である反応性化合物(II)を含むものであり、この改質剤と非晶性ポリ

エステル樹脂 (III) と混合して上記成型することにより成型品に優れた特性を付与することが出来る。

【0034】

すなわちこの処方は、非晶性ポリエステル(III)に上述の改質剤を添加した場合、成型前と成型後の還元粘度を比較した場合、成型後に樹脂の分子量が増加することで、熔融成形時の分子量低下防止が可能となり、さらに非晶性ポリエステル樹脂同士で相溶性が良好となる為、耐衝撃性などの機械的物性を向上させることができる。同時に、同種のポリエステル系素材配合であることから元来の非晶性ポリエステルの透明性を保持することができる。

【0035】

例えば、異形押出し成形の場合、金型から吐出される樹脂のドローダウンを防止すると共に、「押出し工程、異形金型工程を経た吐出樹脂がサイジング金型に付着し、樹脂詰まり発生して連続生産を停止させる問題」、「サイジング工程で製品形状の寸法精度を悪化させる問題」、「サイジング金型での樹脂熔融特性が原因となり成形品表面にビブリ（進行方法に平行な筋）を発生させる問題」、「異形押出し成形進行方向に対して製品反りが発生する問題」等を改良することができる。

【0036】

また、非晶性ポリエステルを使用したダイレクトブロー成型の場合、熔融粘度が増加してドローダウンが改善される為、バリソン形成状態が安定し、連続生産安定性が向上する。製品物性としては、還元粘度が向上するために、耐衝撃性等の機械的物性が良好となる。この結果、ボトル容器内に内容物を充填した時のボトル強度が向上し、落下時の破裂による内容物突出問題が改善される。

【0037】

さらに非晶性ポリエステルを使用したカレンダー成型の場合、熔融粘度が増加してドローダウンが改善される為、加工性が大幅に改良され、製品寸法、光沢等の要求特性を満たすことができる。また、樹脂の熔融張力が高まった為、ロールに付着し難くなり、引き取りのテンションにより樹脂が伸びてしまうという問題も解消できる。

【0038】

本発明で言う非晶性ポリエステルとは示差走査型熱量計 (DSC) を用いて、 $-100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ まで $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温し、次に -100°C まで $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で降温し、続いて $-100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ まで $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温する二度の昇温過程において、どちらかの昇温過程に明確な融解ピークを示さないものを指す。逆に結晶性ポリエステルとは、どちらにも融解ピークを示すものを指す。

【0039】

本発明で用いる非晶性ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分とグリコール成分よりなるものであればあらゆるものが使用可能である。

【0040】

本発明に用いる非晶性ポリエステル樹脂 (I) としては、炭素数 8~14 の芳香族ジカルボン酸と炭素数 2~10 の脂肪族または脂環族グリコールを主成分とすることが望ましい。ここでいう主成分とは全酸成分及びグリコール成分をそれぞれ 100 モル%としたとき、両成分それぞれが 50 モル%以上、好ましくは 60 モル%、さらに好ましくは 65 モル%以上である。両成分が 50 モル%未満になると成形品の伸度及び機械的物性が低下することがある。

【0041】

さらには非晶性ポリエステル樹脂 (I) のうち炭素数 8~14 の芳香族ジカルボン酸はテレフタル酸および/またはイソフタル酸であることが望ましい。これらのジカルボン酸を使用すると成形品の伸度及び機械的物性がさらに向上する。好ましくはテレフタル酸を 50 モル%以上、さらには 60 モル%以上含むものであることが好ましく、テレフタル酸とイソフタル酸の両方を含むものも好ましい。

【0042】

ポリエステル樹脂は、上記のテレフタル酸、イソフタル酸以外の他の多価カルボン酸を共重合しても良く、例えばオルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン酸、ダイマー酸、シクロヘキサンジカルボン酸、トリメリット酸等の公知のものが使用できる。

【0043】

本発明に用いる非晶性ポリエステル樹脂 (I) には炭素数 2~10 の脂肪族または脂環族グリコールを主成分とすることが、さらには該炭素数 2~10 の脂肪族または脂環族グリコールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチルー1, 3-プロパンジオールからなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上であることが原料入手の汎用性やコスト、成型品の機械物性の面で好ましい。

【0044】

この中でもエチレングリコールとネオペンチルグリコール (60/40~90/10 (モル比))、エチレングリコールと 1, 4-シクロヘキサンジメタノール (60/40~90/10 (モル比))、エチレングリコールと 1, 2-プロパンジオール (90/10~10/90 (モル比)) の組み合わせは、熔融成形加工性と成型品の透明性を両立させやすい。

【0045】

非晶性樹脂ポリエステル樹脂 (I) は、上記のエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、1, 3-プロパンジオール、2-メチルー1, 3-プロパンジオール以外の他の多価アルコール成分が共重合されていても良く、例えば 1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ノナンジオール、ダイマージオール、ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物やプロピレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、2-ブチルー2-エチルー1, 3-プロパンジオール、トリシクロデカンジメタノール、ネオペンチルヒドロキシピバリン酸エステル、2, 2, 4-トリメチルー1, 5-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン等が使用できる。

【0046】

本発明に用いられる非晶性ポリエステル樹脂 (I) にはカルボキシル基、ヒドロキシル基またはそれらのエステル形成性基を 3 個以上有する多官能化合物 (例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、グリセリン、トリメチロールプロパン等) をポリエステルの酸成分、グリコール成分それぞれの 0.001~5 モル% 含有することが成形性を高める上で好ましい。

【0047】

本発明に用いられる非晶性ポリエステル樹脂 (I) の還元粘度は、好ましくは 0.40~1.50 dl/g、より好ましくは 0.50~1.20 dl/g、さらに好ましくは 0.60~1.00 dl/g である。還元粘度が 0.40 dl/g 未満であると、樹脂凝集力不足のために成型品の強伸度が不足し、脆くなって使用できないことがある。一方、1.50 dl/g を越えると熔融粘度が上がり過ぎるために、成形するのに最適な温度も上がってしまい、結果的に成形加工性を悪くしてしまう虞がある。

【0048】

本発明に用いられる非晶性ポリエステル樹脂 (I) の酸価は、好ましくは 100 当量/10⁶ g 以下、より好ましくは 50 当量/10⁶ g 以下、さらに好ましくは 40 当量/10⁶ g 以下である。一方下限は低ければ低いほど好ましい。酸価が 100 当量/10⁶ g を越えると、熔融加工時に樹脂を加熱する際、加水分解がより促進され、できあがった成型品の機械的強度が低下する。

【0049】

本発明の改質剤における非晶性ポリエステル樹脂 (I) の含有量は、改質剤全体を 10

0重量%としたときに20重量%以上99.5重量%以下が好ましく、下限は30重量%以上、上限は98重量%以下がより好ましい。99.5重量%を超えると耐衝撃性などの機械的物性、および溶融強度の向上効果が発現しないことがあり、また20重量%未満であると後述する非晶性ポリエステル(III)への相溶性を低下させることがある。

【0050】

本発明の改質剤に用いられる反応性化合物(II)には、ポリエステル樹脂との反応による分子量増加に依存する「溶融強度増強効果」を発現させるための加工条件管理幅を広げ、溶融強度調整が可能であるように制御することと、また製品の耐折り曲げ白化性及び未反応物の製品表層へのブリードアウト抑制を満足するために、重量平均分子量が200以上50万以下であることが望ましく、好ましい下限は500以上、より好ましくは700以上、最も好ましくは1000以上である。一方好ましい上限は30万以下、より好ましくは10万以下、最も好ましくは5万以下である。反応性化合物の重量平均分子量が200未満であると未反応の反応性化合物が製品の表面にブリードアウトし、製品の接着性低下、表面の汚染をひきおこす可能性がある。一方50万を越えると折り曲げでも、反応性化合物と非晶性ポリエステル間の相溶性が悪いためかボイドが発生し、折り曲げ白化する可能性が大きくなる。

【0051】

本発明に用いられる反応性化合物(II)は、ポリエステルの持つヒドロキシル基あるいはカルボキシル基と反応し得る官能基が分子内1分子あたり2個以上持つことが樹脂全体に一部架橋を導入する点で好ましい。反応性化合物の効果により、溶融押出時においてポリエステルの持つヒドロキシル基あるいはカルボキシル基と反応性化合物の反応物が生成する際、一部が架橋生成物となることによって溶融強度向上効果を得ることができるのである。

【0052】

反応性化合物(II)が持つ官能基の具体例としては、反応の速さよりグリシジル基あるいはイソシアネート基が挙げられる。また、これら以外にもさらにカルボキシル基、カルボン酸金属塩、エステル基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボジイミド基、グリシジル基等の官能基、さらにはラクトン、ラクチド、ラクタム等ポリエステル末端と開環付加する官能基を含むものでもよい。

【0053】

反応性化合物中(II)の官能基の形態はいかなるものでも可能である。例えばポリマーの主鎖に官能基が存在するもの、側鎖に存在するもの、末端に存在するもの全てが可能である。具体例としては、スチレン/メチルメタクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体、ビスフェノールA型やクレゾールノボラック、フェノールノボラック型のエポキシ系化合物、イソシアネート系化合物等があるがこれらのいかなるものでもよく、またこれらを混合して使用することももちろん可能である。

【0054】

特に、上述の反応性化合物(II)としては、(X)20~99重量%のビニル芳香族モノマー、(Y)1~80重量%のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートおよび/またはグリシジルアルキル(メタ)アクリレート、および(Z)0~40重量%のアルキル(メタ)アクリレートからなる共重合体が好ましい。さらに好ましくは、(X)が25~90重量%、(Y)が10~75重量%、(Z)が0~35重量%からなる樹脂で、最も好ましくは、(X)が30~85重量%、(Y)が15~70重量%、(Z)が0~30重量%からなる樹脂である。これらの組成は、ポリエステル樹脂系との反応に寄与する官能基濃度に影響する為、上述のように適切に制御する必要がある。上述の組成から外れる場合、ポリエステル樹脂との反応性が低下し、成形加工性の低下する虞がある。

【0055】

反応性化合物(II)の添加量は分子量及び官能基の導入数により個々に選定できるが、改質剤全体を100重量%としたときに0.5重量%以上80重量%以下が好ましく、下限は1重量%以上、上限は70重量%以下がより好ましい。0.5重量%未満であると目

標とした樹脂ダレ抑制効果が発現しないことがあり、また80重量%を超えて添加すると製品の機械的特性に影響を与えることがある。

【0056】

反応性化合物(II)の添加法に関しては溶融押出し時にポリエステル樹脂(I)中に圧入する方法、加工前にポリエステル樹脂(I)のペレットに添加してブレンドして溶融混練する方法、一度ポリエステル樹脂(I)に添加混練しておき、再度押出す方法等が考えられるが、特に加工前にポリエステル樹脂(I)のペレットに添加してブレンドして溶融混練する方法が好ましい。改質剤は後の工程でポリエステル樹脂(III)と溶融混練する際の利便性からペレット化することが好ましい。

【0057】

このようにして製造した本発明の改質剤は、非晶性ポリエステル樹脂(III)と共に溶融成型される。非晶性ポリエステル(III)としては、炭素数8~14の芳香族ジカルボン酸と炭素数2~10の脂肪族または脂環族グリコールを主成分とすることが望ましい。ここでいう主成分とは全酸成分及びグリコール成分をそれぞれ100モル%としたとき、両成分それぞれが50モル%以上、好ましくは60モル%、さらに好ましくは65モル%以上である。両成分が50モル%未満になると成形品の伸度及び機械的物性が低下することがある。

【0058】

さらには非晶性ポリエステル樹脂(III)のうち炭素数8~14の芳香族ジカルボン酸はテレフタル酸および/またはイソフタル酸であることが望ましい。これらのジカルボン酸を使用すると成形品の伸度及び機械的物性がさらに向上する。好ましくはテレフタル酸を50モル%以上、さらには60モル%以上含むものであることが好ましく、テレフタル酸とイソフタル酸の両方を含むものも好ましい。

【0059】

ポリエステル樹脂は、上記のテレフタル酸、イソフタル酸以外の他の多価カルボン酸を共重合しても良く、例えばオルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン酸、ダイマー酸、シクロヘキサンジカルボン酸、トリメリット酸等の公知のものが使用できる。

【0060】

本発明に用いる非晶性ポリエステル樹脂(III)には炭素数2~10の脂肪族または脂環族グリコールを主成分とすることが、さらには該炭素数2~10の脂肪族または脂環族グリコールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオールからなる群より選ばれた少なくとも1種以上であることが原料入手の汎用性やコスト、成型品の機械物性の面で好ましい。

【0061】

この中でもエチレングリコールとネオペンチルグリコール(60/40~90/10(モル比))、エチレングリコールと1,4-シクロヘキサンジメタノール(60/40~90/10(モル比))、エチレングリコールと1,2-プロパンジオール(90/10~10/90(モル比))の組み合わせは、溶融成形加工性と成形品の透明性を両立させやすい。

【0062】

非晶性樹脂ポリエステル樹脂(III)は、上記のエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール以外の他の多価アルコール成分が共重合されていても良く、例えば1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ノナンジオール、ダイマージオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物やプロピレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパ

ンジオール、トリシクロデカンジメタノール、ネオペンチルヒドロキシピバリン酸エステル、2, 2, 4-トリメチル-1, 5-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン等が使用できる。

【0063】

本発明に用いられる非晶性ポリエステル樹脂 (III) にはカルボキシル基、ヒドロキシル基またはそれらのエステル形成性基を3個以上有する多官能化合物 (例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、グリセリン、トリメチロールプロパン等) をポリエステルの酸成分、グリコール成分それぞれの0.001~5モル%含有することが成形性を高める上で好ましい。

【0064】

本発明に用いられる非晶性ポリエステル樹脂 (III) の還元粘度は、好ましくは0.40~1.50dl/g、より好ましくは0.50~1.20dl/g、さらに好ましくは0.60~1.00dl/gである。還元粘度が0.40dl/g未満であると、樹脂凝集力不足のために成形品の強伸度が不足し、脆くなって使用できないことがある。一方、1.50dl/gを越えると熔融粘度が上がり過ぎるために、成形するのに最適な温度も上がってしまい、結果的に成形加工性を悪くしてしまう虞がある。

【0065】

本発明に用いられる非晶性ポリエステル樹脂 (III) の酸価は、好ましくは100当量/10⁶g以下、より好ましくは50当量/10⁶g以下、さらに好ましくは40当量/10⁶g以下である。一方下限は低ければ低いほど好ましい。酸価が100当量/10⁶gを越えると、熔融加工時に樹脂を加熱する際、加水分解がより促進され、できあがった成形品の機械的強度が低下する。

【0066】

非晶性ポリエステル樹脂 (I) と非晶性ポリエステル樹脂 (III) の組成は互いに同じでも異なっても良いが、組成は異なっているほうが、反応性化合物 (II) と非晶性ポリエステルとの反応性制御が容易となる。これは、非晶性ポリエステル (I) と反応性化合物 (II) から構成される改質剤を製造するときに急激な反応を抑制している為であり、これを更に非晶性ポリエステル (III) に混合した場合、相溶性が良好で、かつ酸・エポキシ反応を緩やかに進行させることができる為である。

【0067】

本発明では上述の改質剤と非晶性ポリエステル樹脂 (III) を熔融混練することで機械物性の優れた成型品を製造することが出来る。成型法としては、射出成型、押出し成型、異形押出し成型、インジェクションブロー成型、ダイレクトブロー成型、ブローコンプレッション成型、延伸ブロー成型、カレンダー成型、熱成型 (真空・圧空成型を含む)、反応射出成型、発泡成型、圧縮成型、粉末成型 (回転・延伸成型を含む)、積層成型、注型、熔融紡糸等を挙げることができる。これらのうち、本発明の成形性の改良、および透明性を維持した機械的物性の改良という本発明の効果を最大限に発揮する観点から射出成型、押出し成型、異形押出し成型、ダイレクトブロー成型、カレンダー加工成型が好ましい。これらのうち異形押出し成型、ダイレクトブロー成型、カレンダー加工成型が特に好ましい。

【0068】

本発明の改質剤は、非晶性ポリエステル樹脂 (III) に配合して熔融混練により成型して用いることにより成形性の改良、および透明性を維持した機械的物性の改良を実現することができる。もし、非晶性ポリエステル樹脂 (I) と反応性化合物 (II) と非晶性ポリエステル樹脂 (III) をドライブレンド (ペレット同士を混合、以下同様) して、押出し機等成型機のホッパーに投入してそのまま熔融混練成型すると熔融体の増粘傾向が著しく、コントロールをすることが難しい上、最悪の場合、熔融時に (例えば押出し機の中で) ゲル化してしまうこともあり得る。また、熔融体の増粘傾向が著しい場合にそれを成型現場で最適な条件に調整することも難しく、結局成型がかえって難しくなってしまう。これに対して本発明のような改質剤を予め製造する場合、これと非晶性ポリエステル樹脂 (II

I) を成型現場でブレンドし、その配合量比について成型状態を確認しながら調整するだけで簡単に最適成型条件を選定することができる。以下各成型方法における利点を具体的に説明する。

【0069】

射出成型の場合、非晶性ポリエステル樹脂 (I) と反応性化合物 (II) と非晶性ポリエステル樹脂 (III) を単純に熔融混練すると、非晶性ポリエステル (I) と非晶性ポリエステル (III) の相溶性は比較的良好となるが、射出成型機シリンダ内での混練性が不足することが多く、反応性化合物 (II) の非晶性ポリエステルマトリックスへの反応および、分散性が不十分となることがある。このため、連続生産時の可塑化過程、および射出過程の熔融粘度が変動することがあり、量産安定性が悪化するので、成型品の形状を安定させることが困難となる。

これに対し本願発明の改質剤を用いる方法の場合、非晶性ポリエステル (I) と反応性化合物 (II) から構成される改質剤を製造するときに急激な反応を抑制してペレット化できる。これを射出成型時に非晶性ポリエステル (III) に混合した場合、相溶性が良好で、かつ反応を緩やかに進行させることができる為、射出成型機シリンダ内でも十分に混練され、分散性も良好となる。

また、非晶性ポリエステルの射出成型製品を製造する上での成型条件探索過程において、製品形状、ランナーの設計に適合した樹脂熔融特性が求められることがある。この場合、非晶性ポリエステル樹脂 (I) と反応性化合物 (II) と非晶性ポリエステル樹脂 (III) を単純に熔融混練したペレットでは、加工温度、背圧、射出圧等の射出条件で制御するしか方法がない。しがし、本発明の場合、改質剤として非晶性ポリエステル (III) にドライブレンドにて容易に混合することができるため、配合量の調整によって、熔融粘度特性を変化させ、目的の製品形状となる樹脂組成物の決定が容易となる。

【0070】

異形押出し成型の場合、非晶性ポリエステル樹脂 (I) と反応性化合物 (II) と非晶性ポリエステル樹脂 (III) を単純に熔融混練すると、非晶性ポリエステル (I) と非晶性ポリエステル (III) の相溶性は比較的良好となるが、異形押出し成型機シリンダ内での混練性が不足することが多く、反応性化合物 (II) の非晶性ポリエステルマトリックスへの反応および、分散性が不十分となることがある。このため、連続生産時に金型から吐出される溶融体の熔融粘度が変動することがあるため、「押出し工程、異形金型工程を経た吐出樹脂がサイジング金型に付着し、樹脂詰まり発生して連続生産を停止させる問題」、「サイジング工程で製品形状の寸法精度を悪化させる問題」、「成形品表面にビバリ（進行方法に平行な筋）を発生させる問題」、「異形押出し成形進行方向に対して製品反りが発生する問題」を抑制することが非常に困難となる。

これに対し本願発明の改質剤を用いる方法の場合、非晶性ポリエステル (I) と反応性化合物 (II) から構成される改質剤を製造するときに急激な反応を抑制してペレット化できる。これを射出成型時に非晶性ポリエステル (III) に混合した場合、相溶性が良好で、かつ反応を緩やかに進行させることができる為、異形押出し成型機シリンダ内でも十分に混練され、分散性も良好となる。

また、本発明の場合、改質剤として非晶性ポリエステル (III) にドライブレンドにて容易に混合することができるため、配合量の調整によって、熔融粘度特性を変化させ、目的の製品形状となる樹脂組成物の決定が容易となる。

【0071】

ダイレクトブロー成型の場合、非晶性ポリエステル樹脂 (I) と反応性化合物 (II) と非晶性ポリエステル樹脂 (III) を単純に熔融混練すると、非晶性ポリエステル (I) と非晶性ポリエステル (III) の相溶性は比較的良好となるが、ダイレクトブロー成型機シリンダ内での混練性が不足することが多く、反応性化合物 (II) の非晶性ポリエステルマトリックスへの反応および、分散性が不十分となることがある。このため、連続生産時にダイスから吐出される溶融体の熔融粘度が変動することがあるため、パリソン形成状態が不安定となり連続生産安定性が低下する。製品物性としては、還元粘度が変動し、耐衝撃

性等の機械的物性向上効果が製品によって異なることがある。この結果、ボトル容器内に内容物を充填した時のボトル強度向上効果がばらつき、落下時の破裂による内容物突出問題を完全解決できない。

これに対し本願発明の改質剤を用いる方法の場合、非晶性ポリエステル (I) と反応性化合物 (II) から構成される改質剤を製造するときに急激な反応を抑制してペレット化できる。これを射出成型時に非晶性ポリエステル (III) に混合した場合、相溶性が良好で、かつ反応を緩やかに進行させることができる為、ダイレクトブロー成型機シリンダ内でも十分に混練され、分散性も良好となる。

また、本発明の場合、改質剤として非晶性ポリエステル (III) にドライブレンドにて容易に混合することができるため、配合量の調整によって、熔融粘度特性を変化させ、適切なパリソン形状に調整し、金型内でブローすることができるので、目的の製品形状を得る為の樹脂組成物決定が容易となる。

【0072】

カレンダー加工成型の場合、非晶性ポリエステル樹脂 (I) と反応性化合物 (II) と非晶性ポリエステル樹脂 (III) を単純に熔融混練するとカレンダーロール上で時間と共に増粘が起るため、材料の供給速度、反応の進行、フィルム引取りのスピードをコントロールすることが難しい。結局連続操業の際、初期に製造したフィルムと後期に製造したフィルムではその反応状態が変化しているため、フィルム物性が場所によって異なるという問題が発生する。これに対し本願発明の改質剤を用いる方法の場合、ある程度非晶性ポリエステル樹脂 (I) と反応性化合物 (II) の反応が進行しているため、非晶性ポリエステル樹脂 (III) との反応がマイルドになり、そのコントロールが易しく、安定した生産性を確保することが出来ると共にフィルム物性を高いレベルで安定化することができる。

【0073】

非晶性ポリエステル樹脂 (III) と本発明の改質剤を熔融成型する際の温度条件としては、改質剤と非晶性ポリエステル樹脂 (III) が熔融流動できる範囲であればいかなる温度でも問題ないが、ポリエステル樹脂の性質上、100℃以上350℃以下と考えられ、より好ましくは150℃以上300℃以下が好適である。温度が低すぎるとポリマーを送り出しできないかまたは押出機に過大な負荷がかかり、逆に温度が高すぎるとポリマーが熱劣化を起こすため、好ましくない。成型における吐出量、その他の条件に関しては、機台の適正条件に適宜調整することで設定可能である。

【0074】

成型の際、本発明の改質剤と非晶性ポリエステル (III) からなる樹脂組成物は、220℃、切断速度100 sec⁻¹のときの熔融粘度は、好ましくは6000~60000 dPa・sec、より好ましくは7000~100000 dPa・sec、さらに好ましくは8000~50000 dPa・secである。熔融粘度が6000 dPa・sec未満だと熔融加工時の加工性が悪化する場合がある。一方60000 dPa・secを越えると熔融粘度が高すぎて、生産性が低下するため実用的でないことがある。

【0075】

本発明の改質剤と非晶性ポリエステルの樹脂組成物には、加工時のポリエステルの熱劣化を抑制する(熱劣化による樹脂の着色や樹脂ダレの発生を防止する)ために酸化防止剤を配合して使用するのが望ましい。当該酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、有機亜リン酸エステル系化合物等が好適である。

【0076】

本発明で使用するフェノール系酸化防止剤の具体例としては、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2-tert-ブチル-4, 6-ジメチルフェノール、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、3-メチル-4-イソプロピルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)

ル) スルフィド、2, 5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、1, 1-ビス (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ブタン、ビス (3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) メタン、2, 6-ビス (2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル) -4-メチルフェノール、ビス (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) スルフィド、ビス (3-tert-ブチル-5-エチル-2-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) スルフィド、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、エチレンビス [3, 3-ビス (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ブチラート]、ビス [2- (2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル) -4-メチル-6-tert-ブチルフェニル] テレフタレート、1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -2-メチルプロパン、4-メトキシフェノール、シクロヘキシルフェノール、p-フェニルフェノール、カテコール、ヒドロキノン、4-tert-ブチルピロカテコール、エチルガレート、プロピルガレート、オクチルガレート、ラウリルガレート、セチルガレート、 β -ナフトール、2, 4, 5-トリヒドロキシブチロフェノン、トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) イソシアネート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、1, 6-ビス [2- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] ヘキサン、テトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシメチル] メタン、ビス (3-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) メタン、ビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] スルフィド、n-オクタデシル-3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオナート、ビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルアミノ] ヘキサン、2, 6-ビス (3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) -4-メチルフェノール、ビス [S- (4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)] チオテレフタレート、トリス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 1, 3-トリス (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル) ブタン等が挙げられる。なお、これらの化合物は1種でも2種以上を併用して用いてもよい。

【0077】

該フェノール系酸化防止剤の配合量は、樹脂組成物全体を100重量部としたとき、好ましい上限は1.0重量部以下、特に好ましくは0.8重量部以下、一方好ましい下限は0.01重量部以上、特に好ましくは0.02重量部以上である。配合量が0.01重量部未満では、加工時の熱劣化を抑制する効果が得られ難く、また、1.0重量部を越えると熱劣化を抑制する効果は飽和し経済的でない。

【0078】

本発明で使用する有機珪リン酸エステル系化合物の具体例としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス (メチルフェニル) ホスファイト、トリイソオクチルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリス (2-エチルヘキシル) ホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (オクチルフェニル) ホスファイト、トリス [デシルポリ (オキシエチレン)] ホスファイト、トリス (シクロヘキシルフェニル) ホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、トリ (デシル) チオホスファイト、トリイソデシルチオホスファイト、フェニル・ビス (2-エチルヘキシル) ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、テトラデシルポリ (オキシエチレン) ・ビス (エチルフェニル) ホスファイト、フェニル・ジシクロヘキシルホスファイト、フェニル・ジイソオクチルホスファイト、フェニル・ジ (トリデシル) ホスファイト、ジフェニル・シクロヘキ

シルホスファイト、ジフェニル・イソオクチルホスファイト、ジフェニル・2-エチルヘキシルホスファイト、ジフェニル・イソデシルホスファイト、ジフェニル・シクロヘキシルフェニルホスファイト、ジフェニル・(トリデシル)チオホスファイト、ノニルフェニル・ジトリデシルホスファイト、フェニル・p-tert-ブチルフェニル・ドデシルホスファイト、ジイソプロピルホスファイト、ビス[オタデシルポリ(オキシエチレン)]ホスファイト、オクチルポリ(オキシプロピレン)・トリデシルポリ(オキシプロピレン)ホスファイト、モノイソプロピルホスファイト、ジイソデシルホスファイト、ジイソオクチルホスファイト、モノイソオクチルホスファイト、ジドデシルホスファイト、モノドデシルホスファイト、ジシクロヘキシルホスファイト、モノシクロヘキシルホスファイト、モノドデシルポリ(オキシエチレン)ホスファイト、ビス(シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、モノシクロヘキシル・フェニルホスファイト、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラトリデシル・4, 4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラトリデシル・4, 4'-ブチリデンビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェニル)ジホスファイト、テトライソオクチル・4, 4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェニル)ジホスファイト、テトラキス(ノニルフェニル)・ポリ(プロピレンオキシ)イソプロピルジホスファイト、テトラトリデシル・プロピレンオキシプロピルジホスファイト、テトラトリデシル・4, 4'-イソプロピリデンジシクロヘキシルジホスファイト、ペンタキス(ノニルフェニル)・ビス[ポリ(プロピレンオキシ)イソプロピル]トリホスファイト、ヘプタキス(ノニルフェニル)・テトラキス[ポリ(プロピレンオキシ)イソプロピル]ペンタホスファイト、ヘプタキス(ノニルフェニル)・テトラキス(4, 4'-イソプロピリデンジフェニル)ペンタホスファイト、デカキス(ノニルフェニル)・ヘプタキス(プロピレンオキシイソプロピル)オクタホスファイト、デカフェニル・ヘプタキス(プロピレンオキシイソプロピル)オクタホスファイト、ビス(ブトキシカルボエチル)・2, 2-ジメチレントリメチレンジチオホスファイト、ビス(イソオクトキシカルボメチル)・2, 2-ジメチレントリメチレンジチオホスファイト、テトラドデシル・エチレンジチオホスファイト、テトラドデシル・ヘキサメチレンジチオホスファイト、テトラドデシル・2, 2'-オキシジエチレンジチオホスファイト、ペンタドデシル・ジ(ヘキサメチレン)トリチオホスファイト、ジフェニルホスファイト、4, 4'-イソプロピリデン-ジシクロヘキシルホスファイト、4, 4'-イソプロピリデンジフェニル・アルキル(C12~C15)ホスファイト、2-tert-ブチル-4-[1-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]フェニルジ(p-ノニルフェニル)ホスファイト、ジトリデシル・4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ジオクタデシル・2, 2-ジメチレントリメチレンジホスファイト、トリス(シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、ヘキサトリデシル・4, 4', 4"-1, 1, 3-ブタントリイルトリス(2-tert-ブチル-5-メチルフェニル)トリホスファイト、トリドデシルチオホスファイト、デカフェニル・ヘプタキス(プロピレンオキシイソプロピル)オクタホスファイト、ジブチル・ペンタキス(2, 2-ジメチレントリメチレン)ジホスファイト、ジオクチル・ペンタキス(2, 2-ジメチレントリメチレン)ジホスファイト、ジデシル・2, 2-ジメチレントリメチレンジホスファイト並びにこれらのリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルジウム、バリウム、亜鉛及びアルミニウムの金属塩が挙げられる。なお、これらの化合物は1種でも2種以上を併用して用いてもよい。

【0079】

有機亜リン酸エステル系化合物の配合量は、樹脂組成物全体を100重量部としたときに、好ましい上限は3.0重量部以下、特に好ましくは2.0重量部以下であり、好ましい下限は0.01重量部以上、特に好ましくは0.02重量部以上である。配合量が0.01重量部未満では、加工時の熱劣化を抑制する効果が得られ難く、また、3.0重量部を越えると熱劣化を抑制する効果は飽和し経済的でない。

【0080】

なお、フェノール系酸化防止剤と有機亜リン酸エステル系化合物とを併用すると熱劣化

の抑制効果がより向上し、好ましい。

【0081】

本発明においては、さらに改質剤、非晶性ポリエステル (III) の樹脂組成物の耐熱性、耐衝撃性、寸法安定性、表面平滑性、剛性、その他機械特性等を改良する為に、以下のような樹脂を添加することができる。例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンーエチルアクリレート共重合体 (EEA) 等のポリオレフィン系樹脂、または、エラストマー、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエンーポリイソプレン共重合体、アクリロニトリルーイソプレン共重合体、アクリル酸エステルーブタジエン共重合体、アクリル酸エステルーブタジエンースチレン共重合体、アクリル酸エステルーイソプレン共重合体などの共役ジエン系重合体；該共役ジエン系重合体の水素添加物；エチレンープロピレン共重合体などのオレフィン系ゴム；ポリアクリル酸エステルなどのアクリル酸ゴム；ポリオルガノシロキサン；熱可塑性エラストマー；エポキシ基、カルボキシル基、イソシアネート基等を有する熱可塑性エラストマー；エチレン系アイオノマー共重合体などが挙げられ、これらは1種または、2種以上で使用される。中でも、アクリル系ゴム、共役ジエン系共重合体または共役ジエン系共重合体の水素添加物が好ましい。さらには、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーブテンー1共重合体、エチレンープロピレンーエチルデンノルボルネン共重合体、エチレンープロピレンージシクロペンタジエン共重合体、エチレンープロピレンー1, 4ヘキサジエン共重合体、エチレンーブテンー1ージシクロペンタジエン共重合体、エチレンーブテンー1ー1, 4ヘキサジエン共重合体、アクリロニトリルークロロプレン共重合体 (NCR)、スチレンークロロプレン共重合体 (SCR)、ブタジエンースチレン共重合体 (BS)、エチレンープロピレンエチリデン共重合体、スチレンーイソプレンゴム、スチレンーエチレン共重合体、ポリ (α -メチルスチレン) ーポリブタジエンーポリ (α -メチルスチレン) 共重合体 (α -MES-B- α -MES)、ポリ (α -メチルスチレン) ーポリイソプレンーポリ (α -メチルスチレン) 共重合体等の樹脂または、エラストマーをポリエステル樹脂組成物に添加することもできる。

【0082】

本発明の改質剤と非晶性ポリエステル樹脂 (III) を用いてカレンダー成型加工するときは、カレンダー加工時のロール離型性を向上させるために、滑剤を配合させることができる。その際の滑剤の配合量は、0.01～5重量部である。更に好ましい下限は0.05重量部、より好ましい下限は0.1重量部、最も好ましい下限は0.5重量部である。また、更に好ましい上限は4.5重量部、より好ましい上限は4重量部、最も好ましい上限は3.5重量部である。滑剤の量が0.01重量部未満ではロール離型性の向上効果が得難く、5重量部を越えると加工で得られたシートの透明性、着色、印刷性が低下する傾向を示す。

【0083】

本発明に用いられる滑剤としては、特に限定されないが、例えばポリオレフィン系ワックス、有機リン酸エステル金属塩、有機リン酸エステル、アジピン酸またはアゼライン酸と高級脂肪族アルコールとのエステル化合物、エチレンビスステアリン酸アマイド、メチレンビスステアリン酸アマイド、エチレンビスオレイン酸アマイドなどの脂肪族アマイド、グリセリン高級脂肪酸エステル化合物、高級脂肪族アルコール、高級脂肪酸、石油または石炭より誘導されるパラフィン、ワックス、天然または合成された高分子エステルワックス、高級脂肪酸による金属石鹸等が挙げられる。これらは、1種、または2種以上を併用しても良い。

【0084】

本発明において、改質剤と非晶性ポリエステル樹脂 (III) からなる樹脂組成物には、用途に応じて他の成分も適宜添加することができる。例えば、耐衝撃性向上剤、充填剤、紫外線吸収剤、表面処理剤、滑剤、光安定剤、顔料、帯電防止剤、抗菌剤、架橋剤、イオウ系酸化防止剤、難燃剤、可塑剤、加工助剤、発泡剤等があげられる。

【実施例】

【0085】

本発明を更に詳細に説明するために以下に実施例を挙げるが、本発明は実施例に何ら限定されるものではない。合成例に記載された測定値は以下の方法によって測定したものである。

【0086】

重量平均分子量：テトラヒドロフランを溶離液としたウォーターズ社製ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）150cを用いて、カラム温度35℃、流量1ml/分にてGPC測定を行なった結果から計算して、ポリスチレン換算の測定値を得た。ただしカラムは昭和電工（株）shodex KF-802、804、806を用いた。

【0087】

樹脂組成：非晶性ポリエステル樹脂の組成は、重クロロホルム溶媒中でヴァリアン社製核磁気共鳴分析計（NMR）ジェミニ-200を用いて、¹H-NMR分析を行なってその積分比より決定した。

【0088】

ガラス転移温度、融点：サンプル5mgをアルミニウム製サンプルパンに入れて密封し、セイコーインスツルメンツ（株）製示差走査熱量分析計（DSC）DSC-220を用いて、200℃まで、昇温速度20℃/分にて測定し、融解熱の最大ピーク温度を結晶融点として求めた。ガラス転移温度は、ガラス転移温度以下のベースラインの延長線と遷移部における最大傾斜を示す接線との交点の温度で求めた。

【0089】

酸価：クロロホルム30mlに樹脂1gを溶解し、0.1N水酸化カリウムエタノール溶液で滴定して求めた。指示薬はフェノールフタレインを用いた。

【0090】

還元粘度：測定用サンプル0.1gをフェノール/テトラクロロエタン（重量比6/4）混合溶媒25mlに溶解し、ウペローデ粘度管を用いて30℃にて測定した。単位をdl/gで示した。

【0091】

<非晶性ポリエステル（A）の合成例>

攪拌機、温度計、流出用冷却器を装備した反応缶内にテレフタル酸ジメチル960重量部、エチレングリコール527重量部、ネオペンチルグリコール156重量部、テトラブチルチタネート0.34重量部加え、170～220℃で2時間エステル交換反応を行った。エステル交換反応終了後、反応系を220℃から270℃まで昇温する一方、系内をゆっくり減圧してゆき、60分かけて500Paとした。そしてさらに130Pa以下で55分間重縮合反応を行い、非晶性ポリエステル（A）を得た。

【0092】

非晶性ポリエステル樹脂（A）はNMR分析の結果、ジカルボン酸成分はテレフタル酸100モル%、ジオール成分はエチレングリコール70モル%、ネオペンチルグリコール30モル%の組成を有していた。またガラス転移温度は78℃、数平均分子量は28000、還元粘度0.81dl/g、酸価30当量/10⁶gであった。

【0093】

非晶性ポリエステル樹脂（B）～（F）は、非晶性ポリエステル（A）と同様にして製造を行った。組成、及び測定結果を表1に示す。（数値は樹脂中のモル%）

【0094】

【表 1】

		非晶性ポリエステル					
		A	B	C	D	E	F
酸	テレフタル酸	100	100	51	100	99.9	99.85
	イソフタル酸			49			
	無水トリメリット酸					0.1	0.15
グリコール	エチレングリコール	70	71	49	27	69	67.7
	ネオペンチルグリコール	30		51			
	2-メチル-1, 3-プロパンジオール						
	1, 2-プロパンジオール				73		
	1, 3-プロパンジオール						
	シクロヘキサンジメタノール		29			31	32
	ジエチレングリコール						0.3
物性	還元粘度 (dl/g)	0.81	0.85	0.58	0.60	0.81	0.85
	ガラス転移温度 (°C)	78	78	57	85	75	78
	酸価 (当量/10 ⁶ g)	30	25	26	40	20	25

【0095】

<反応性化合物 (J) の合成例>

攪拌機、温度計、還流装置と定量滴下装置を備えた反応器にメチルエチルケトン 50 部を入れ 70℃ に昇温した後、スチレン 36.4 重量部、グリシジルメタクリレート 37.3 重量部、メチルメタクリレート 26.3 重量部の混合物と、アゾビスジメチルバレロニトリル 2 部を 50 部のメチルエチルケトンに溶解した溶液を 1.2 ml/min で反応器中のメチルエチルケトンに滴下し、さらに 2 時間攪拌を続けた。その後、減圧することにより、メチルエチルケトン反応器中から除去し、反応性化合物 (J) を得た。

【0096】

この反応性化合物 (J) は NMR 分析の結果、モノマー成分はスチレン 40 モル%、グリシジルメタクリレート 30 モル%、メチルメタクリレート 30 モル% の組成を有していた。またガラス転移温度は 50℃、重量平均分子量は 25000 であった。

【0097】

<反応性化合物 (K) の合成例>

攪拌機、冷却器および加熱マントルを具備した 3 リットル丸底フラスコ中で乳化重合によって製造した。フラスコには最初に脱イオン水 1800 部、酢酸 0.4 部、FeSO₄ 0.01 部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩二水和物 0.12 部からなる溶液を充填した。溶液に窒素ガスを散布して 75℃ に加熱した。75℃ において、水 150 部中でドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5.4 部を用いて乳化させたスチレン 366.1 部、ヒドロキシエチルメタクリレート 14.4 部、およびブチルメタクリレートモノマー 95.5 部をフラスコに加え、次に過硫酸ナトリウム 0.45 部を開始剤として加えた。次に反応をそのまま約 2 時間、または固形物含有量の調査によってモノマーの 99.9% 以上が置換されるまで進行させた。反応遂行後にエマルジョンを室温に冷却し次いで噴霧乾燥して白色の粉末を得た。

【0098】

この反応性化合物 (K) は NMR 分析の結果、モノマー成分はスチレン 77 モル%、ヒドロキシエチルメタクリレート 3 モル%、ブチルメタクリレート 20 モル% の組成を有していた。またガラス転移温度は 50℃、重量平均分子量は 20 万であった。

【0099】

<反応性化合物 (L) の合成例>

反応性化合物 (K) と同様の方法によって合成し、NMR 分析の結果、モノマー成分は、スチレン 75 モル%、グリシジルメタクリレート 4 モル%、ブチルメタクリレート 21

モル%の組成を有していた。また、重量平均分子量は30万であった。

【0100】

<実施例1>

非晶性ポリエステル樹脂(A)90重量%、反応性化合物(J)10重量%、安定剤としてビス[S-(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)]チオテレフタレート1.0重量部、グリセリンモノステアリン酸エステル0.33重量部を混合し、該混合物を、回転数30rpm、全バレル温度220℃に設定した押出機(L/D=30、スクリュウ径=20mm、フルフライト、圧縮比2.0)で熔融混練し、ノズルから紐状に押出し、水中でカッターによって切断してペレット化した非晶性ポリエステル樹脂用改質剤を得た。

【0101】

[射出成型による評価]

上記非晶性ポリエステル樹脂用改質剤30重量部と、非晶性ポリエステル(B)70重量部をドライブレンドして、射出成型機(東芝IS-100E:型締力100トン)にてシリンダ温度230℃、金型温度30℃、背圧20kg/cm²物性試験用の試験片を作製した。これを用いて、以下の方法により評価を行った。結果を表2に示す。

【0102】

還元粘度増減傾向:

- ◎:還元粘度15%以上増加
- :還元粘度増減無し
- ×:還元粘度低下

【0103】

耐衝撃性試験:ノッチ付きアイゾット衝撃強度(ASTM D-256)

試験温度23℃

- :40J/m以上
- △:25J/m以上40J/m未満
- ×:25J/m未満

【0104】

透明性評価:1mm厚み平板にプレス成形し、その透明性を目視で判断した。

- :極めて透明
- ×:透明性に劣る

【0105】

[異形押出し成形による評価]

上記非晶性ポリエステル樹脂用改質剤30重量部と、非晶性ポリエステル(B)70重量部をドライブレンドして、シリンダ温度を210℃に設定し、単軸押出し機(L/D=25、フルフライトスクリュウ、スクリュウ径65mm)に図1に示す成形品を製造するダイリップを取り付け、次に冷却水槽の先端に異形押出し製品の最終寸法を決定するサイジング金型を取り付け、水槽を経由して、引取機を装備した異形押出し成形設備により成形し、その成形品のサイジング金型加工状況、製品寸法精度、表面平滑性、製品反りの有無を以下の基準に従って評価した。結果を表2に示す。

【0106】

サイジング金型加工状況(連続生産性):

- :「サイジング金型内での樹脂の付着性もなく加工性はスムーズなものであり、ダイ~サイジング間での成形品のエッジ形状精度が高いものであった。」
- ×:「サイジング金型内での樹脂付着が生じ、サイジング工程へ移ることができなかった。または、サイジング工程で加工性が悪く、成形品のエッジ精度が低く、連続生産性を悪化させる」とした。

【0107】

製品寸法精度:図1に示す成形品を製造するダイリップを取り付けた異形押出し成形し、その成形品の製品寸法精度を評価した。

- ：製品の寸法が設計通りである
- △：製品の寸法が設計値から 0.3 mm 未満でズれる
- ×：製品の寸法が設計値より 0.5 mm 以上ズれる

【0108】

表面平滑性：成形品の外側表面凹凸状態を超深度表面形状測定顕微鏡（キーエンス製 VK-8500）を用いて測定し、以下の評価を行なった。

- ：凹凸面最大高さが 100 μ m 未満
- △：凹凸面最大高さが 100 μ m 以上 200 μ m 未満
- ×：凹凸面最大高さが 200 μ m 以上

【0109】

製品反り評価：異形押出し製品の押出し成形方向に対して、上下・左右の反りの有無について以下のように評価した。

- 有：押出し成形方向に対して、上下・左右の反りの有
- 無：押出し成形方向に対して、上下・左右の反りの無

【0110】

[ダイレクトブロー成型による評価]

上記非晶性ポリエステル樹脂用改質剤 30 重量部と、非晶性ポリエステル (B) 70 重量部をドライブレンドして、ダイレクトブロー成型機（単軸押出し機：L/D=25、フルフライトスクリュー、スクリュー径 65 mm）のシリンダ温度を 180～230℃に設定し、図 2 に示すダイレクトブロー成型ボトルを製造した。シリンダ先端には、パリソン形成用ダイリップを取り付け、金型内でブローエアーを封入し、ボトルを連続生産した。このときの、パリソン保持状態、製品寸法精度、透明性を以下の基準により評価した。

【0111】

パリソン保持状態：

- ：ドローダウン非常に小さく、形状保持している
- △：ドローダウン大きく、形状崩れ気味だがなんとかブローできる
- ×：ドローダウン大きく、形状が崩れブローできない。

【0112】

製品精度：

- ：バリが小さく、肉厚が均一
- ×：バリが大きく、肉厚ムラが生じる

【0113】

透明性：

- ：極めて透明
- ×：透明性に劣る

【0114】

[カレンダー成型による評価]

上記非晶性ポリエステル樹脂用改質剤 30 重量部と、非晶性ポリエステル (B) 70 重量部をドライブレンドし、滑剤としてグリセリン高級脂肪酸エステル化合物を 1 重量部配合して、200℃に設定した 2 本の 6 インチテストロール上で混練した。時折ヘラでテストロールに付着した樹脂を剥がしながら混合し、5 分混練後、ロール間隔を 0.3 mm に設定（シート厚み 0.3 mm 設定）し、溶融シートをロールから 30 cm の距離まで引取り、その際のたれを目視で観察することにより、シートの引取り性を評価した。また、その際のロールからのシート剥離性も評価した。なお、評価基準は以下の通りである。

【0115】

シート剥離性：

- ：ロールからの剥離性良好
- △：ロールへの粘着性が強く、時折剥離困難となる為、安定して量産できない
- ×：ロールへの粘着性が強く、剥離が困難で、正常なシートが採取できない

【0116】

シート引き取り性

◎: たれ全く生じない

○: わずかにたれが生じるが実用上差し支えない

△: ロール温度条件等の調整によりシート生産できるが、安定して量産できない

×: 熔融シートが自重でたれてしまい、正常なシートが採取できない

【0117】

透明性:

○: 極めて透明

×: 透明性に劣る

【0118】

<実施例 2~9、比較例 1~12>

表 2、3 に記載した原料を用いて、実施例 1 と同様な条件で成形を行った。尚、比較例 1~6 についてはそれぞれの非晶性ポリエステル樹脂単独をそのまま各種成型を行い、評価した。比較例 7~9 は耐衝撃性改良剤と非晶性ポリエステル樹脂 (III) をドライブレンド (ペレット同士のブレンド) して成型した。比較例 10 は反応性化合物 (II) と非晶性ポリエステル樹脂をドライブレンドして成型した。比較例 11 は非晶性ポリエステル (II) と非晶性ポリエステル (III) をドライブレンドして成型した。比較例 12 は非晶性ポリエステル樹脂 (III) と反応性化合物 (II) と耐衝撃性改良剤をドライブレンドして成型した。比較例 13 は非晶性ポリエステル樹脂 (I)、非晶性ポリエステル樹脂 (III) および反応性化合物 (II) を全量ドライブレンドし、回転数 30 rpm、全バレル温度 220℃ に設定した押出機 (L/D=30、スクリー径=20mm、フルフライト、圧縮比 2.0) で 熔融混練し、ノズルから紐状に押出し、水中でカッターによって切断してペレット化したポリエステル樹脂組成物とし、そのペレットを用いて各種成型を行った。

。

評価結果を表 2、3 に併せて示す。

【0119】

【表 2】

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
非晶性ポリエステル樹脂(III) (カッコ内は組成物中の重量部)		B(70)	B(60)	A(70)	C(70)	D(80)	E(70)	F(90)	B(65)	E(70)
非晶性ポリエステル樹脂(I)	A	27	36		27				20	28
	B			28						
	C							8		
	D								15	
	E					18				
	F						27			
反応性化合物(II)	J	3	4	2			3		2	2
	K				3			2	5	
	L					2	10			
	M	0.30	0.40	0.30	0.30	0.20	0.30	0.10	0.45	0.30
安定剤		0.10	0.13	0.10	0.10	0.07	0.10	0.03	0.15	0.10
滑剤										
射出成型	還元粘度増減傾向	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐衝撃性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
異形押出し成形	サイジング金型加工状況 (連続生産性)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	製品寸法精度	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	表面平滑性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	製品反りの有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	パリソン保持状態	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ダイレクトフロー成形	製品精度	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	シート剥離性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
カレンダー加工成型	シート引取り性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0120】

【表 3】

比較例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
非晶性ポリエステル樹脂 (III) (カッコ内は組成物中の重量部)	B(100)	A(100)	C(100)	D(100)	E(100)	F(100)	A(80)	B(75)	C(95)	A(90)	B(80)	D(75)	D(70)
	A										20		25
	B												
	C												
	D												
	E												
	F												
	J									10		5	5
反応性化合物 (II)	K												
	L												
	不飽和カルボン酸変性エチレン系共重合体						20					20	
	スチレン系エラストマー							25					
耐衝撃性改良剤	ポリテトラフルオロエチレン有機重合体												
	M	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
安定剤	N	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
射出成型	還元粘度増減傾向	×	×	×	×	×	*	*	*	○	×	*	○
	耐衝撃性試験	○	△	×	△	○	○	○	△	○	△	○	△
	透明性	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	×	△
	サイジング金型加工状況 (連続生産性)	×	×	×	×	×	×	○	○	△	×	○	○
異形押出し成型	製品寸法精度	×	×	×	×	×	△	△	△	○	×	△	△
	表面平滑性	○	○	○	○	○	△	△	△	○	○	△	△
	製品反りの有無	有	有	有	有	有	有	有	有	無	有	有	無
	バリ/保持状態	△	×	×	×	△	△	△	△	△	×	○	○
ダイヤブロー成型	製品精度	△	×	×	×	△	△	△	△	△	×	○	△
	透明性	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○	×	△
	シート剥離性	△	×	×	×	△	△	△	△	△	×	○	○
	シート引取り性	△	×	×	×	△	△	○	△	○	×	○	○
カレンダー加工成型	透明性	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○	×	△

* 比較例 7~9、12 は、測定溶媒に溶解せず還元粘度増減傾向が判定できない。

【0121】

尚、表 2、3 に記載された安定剤、滑剤は以下の化合物を意味する。

M: ビス [S- (4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)
] チオテレフタレート

N：グリセリンモノステアリン酸エステル

また表中の配合比については {非晶性ポリエステル樹脂 (III) + 非晶性ポリエステル樹脂 (I) + 反応性化合物 (II)} を 100 重量比とし、安定剤、添加剤はその 100 重量比に対する添加量として表した。

【0122】

表 2、3 から分かるように、実施例 1～9 は射出成形性の改良、および透明性を維持した機械的物性の改良が実現しており、異形押出し加工性については連続生産性の改良、異形押出し製品の寸法精度向上・表面平滑性向上（ビブリの除去）、連続生産中の製品反り改良、および異形押出し加工時の樹脂ダレ改良によるダイ～サイジング間での製品のコーナー、エッジ部の形状精度を向上させることに優れている。

ダイレクトブロー成型では、透明性を保持した状態で、パリソンの保持が優れており、さらに製品精度が良好となるため、連続生産時の安定性、および良品生産率が大幅に向上する。

カレンダー加工成型では、非晶性ポリエステル樹脂組成物の熔融強度が大幅に向上するため、ロールからのシート剥離性、およびシート引き取り性が改善され、寸法精度、表面性に優れたシートを安定して生産する事ができる。

【0123】

一方、比較例 1～6 は、反応性化合物 (II) を含んでいないため、本発明の範囲外である。比較例 11 は、非晶性ポリエステル樹脂 (I) のみが配合されており、改質剤を作成していないので本発明の範囲外である。また、比較例 10 は反応性化合物の添加により樹脂ダレ防止、製品寸法精度がやや改良され、耐衝撃性改良剤の添加の為、耐衝撃性が改良されるが、ドライブレンド成型している為、添加量の定量性が低下し、反応制御が不安定となり、各種品質に悪影響を及ぼす。比較例 7～9、12 では、耐衝撃性が改良されるが、透明性が悪化した。また、サイジング金型での樹脂流動性がやや改善されるが、安定しないため、異形押出し製品の寸法精度・表面平滑性が悪化し、さらには製品反りの問題が発生し、異形押出し製品として不適切な状態となった。ダイレクトブロー成型では、パリソン保持がやや改良されるが、熔融特性が安定しない為、製品精度が低下する。カレンダー成型では、シート成形性がやや改良されるが、透明性が悪化した。比較例 13 では、非晶性ポリエステル樹脂 (III) と反応性化合物 (II) を全量熔融混練して得られたペレットを用いて各種成型を行った結果、還元粘度は増加したが、反応性が急激に起こってしまい、ゲル状物の発生により透明性が悪化した。また、連続生産中に、熔融粘度が徐々に上昇する傾向が進行するために、射出成型、異形押出し成形、ダイレクトブロー成型、カレンダー加工成型等において、目的とする製品寸法が得られなかった。

【産業上の利用可能性】

【0124】

本発明の改質剤を非晶性ポリエステル樹脂に配合させることにより熔融成形、特に射出成型、押出し成形、異形押出し成形、ダイレクトブロー成形、カレンダー加工成形における成形性の改良、および透明性を維持し優れた機械的物性を発現することができる。

【図面の簡単な説明】

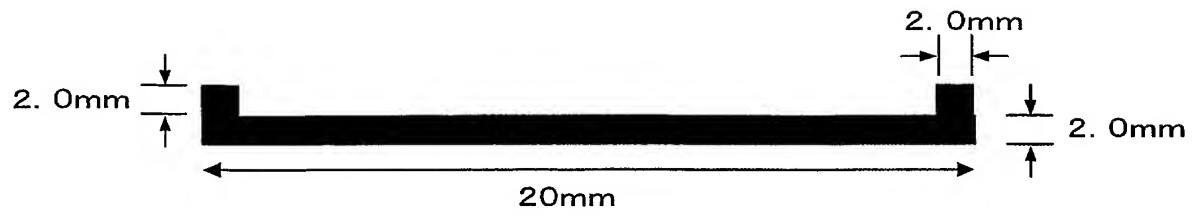
【0125】

【図 1】異形押出成形品の断面図である。

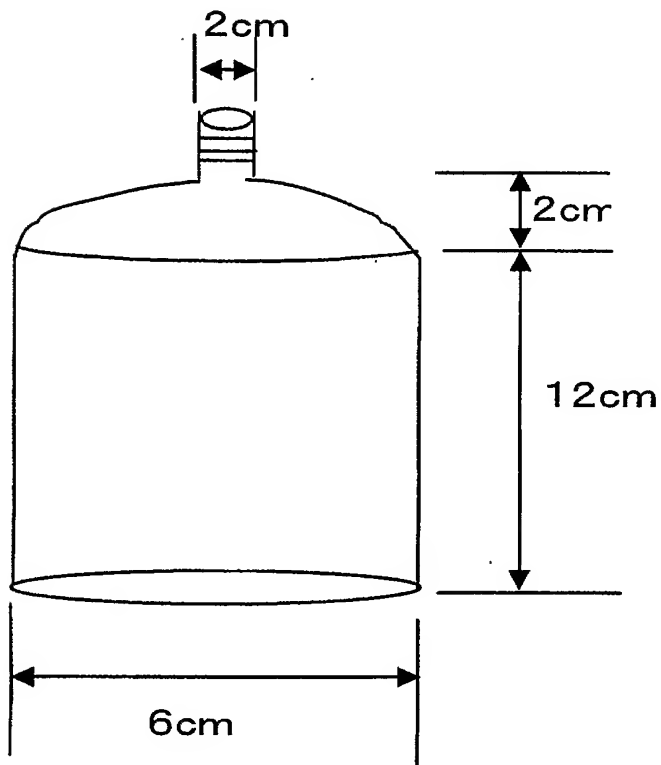
【図 2】ダイレクトブローボトルの寸法図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非晶性ポリエステル樹脂を用いた熔融成形、特に射出成型、押出し成形、異形押出し成形、ダイレクトブロー成形、カレンダー加工成形における成形性の改良、および透明性を維持した機械的物性の改良を実現する改質剤、これを用いた非晶性ポリエステル成形品を提供する。

【解決手段】 非晶性ポリエステル樹脂（I）と、グリシジル基および／またはイソシアネート基を1分子あたり2個以上含有し重量平均分子量200以上50万以下である反応性化合物（II）を含むことを特徴とする非晶性ポリエステル樹脂用改質剤に関する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 8 8 8 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

氏 名

東洋紡績株式会社